

Ls 1970:112741/an

L1

1 1970:112741/AN

=&gt; d all

L1 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2007 ACS on STN

Full Text	Citing References
-----------	-------------------

AN 1970:112741 CAPLUS

DN 72:112741

ED Entered STN: 12 May 1984

TI Stabilization of polypropylene fibers

IN Senda, Kazuo; Ozeki, Takao; Nakajima, Eiji; Kagawa, Kazunori

PA Mitsubishi Rayon Co., Ltd.

SO Jpn. Tokkyo Koho, 4 pp.

CODEN: JAXXAD

DT Patent

LA Japanese

INCL 42D21

CC 39 (Textiles)

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI JP 44028850	B4	19691126	JP	19650907

## CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 44028850	INCL	42D21

GI For diagram(s), see printed CA issue.

AB Wash fast oxidn. resistance of polypropylene fibers is improved by incorporating Al distearate (I), Zn distearate, or Ni 2,2'-sulfonylbis(4-tert - octylphenolate) (Ia) into the polymers and by treating the resultant fibers with II [R = 3,5,4-(Me<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>(HO)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (Q) or p-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]. E.g., 40 g QCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H was treated with 60 g SOCl<sub>2</sub> to give QCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCl (III). III (7 g) in 40 g benzene was treated with 6 g 5-amino-8-hydroxyquinoline - 2HCl in 100 ml H<sub>2</sub>O to give, after basification, II (R = Q) (IV). Isotactic polypropylene contg. 2% I was melt-spun at 270° and drawn (450%) at 120°. The drawn and undrawn fibers were treated with a suspension of 5% (of fiber wt.) IV to show oxidn. resistance at 140° 225 hr (undrawn), 70 hr (drawn), 205 hr (undrawn, drycleaned), and 66 hr (drawn, dry cleaned) compared with 3 hr for untreated fibers.

ST oxidn resistance polypropylene fibers; polypropylene fibers oxidn resistance; fibers polypropylene oxidn resistance; aluminum quinolines chelates antioxidants; zinc quinolines chelates antioxidants; nickel quinolines chelates antioxidants; quinolines chelates antioxidants polypropylene; chelates quinolines antioxidants polypropylene; antioxidants quinolines chelates polypropylene

IT Fiber, propene polymer

RL: USES (Uses)

(oxidn.-resistant, contg. transition metal org. salts by treatment with (hydroxyquinolyl)hydrocinnamamide derivs.)

IT 21703-27-5 22108-22-1

RL: USES (Uses)

(oxidn. prevention by treatment with, of propene polymer fibers contg. transition metal org. salts)

IT 557-05-1 15452-89-8D, Phenol, 2,2'-sulfonylbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-, nickel complex

RL: USES (Uses)

(propene polymer fibers contg., oxidn. prevention by (hydroxyquinolyl) hydrocinnamamide derivs.)

IT 300-92-5

RL: USES (Uses)

Amy

(propene polymer fibers contg., oxidn. prevention by  
(hydroxyquinolyl)hydrocinnamamide derivs.)

IT 16432-37-4

RL: USES (Uses)

(propene polymer fibers contg., oxidn. prevention by  
(hydroxyquinolyl)hydrocinnanamide derivs.)

1

## ⑭ポリプロピレン繊維の安定化法

⑮特 願 昭40-54786

⑯出 願 昭40(1965)9月7日

⑰発 明 者 千田和夫

大竹市西栄2の9

同 大関孝夫

大竹市小方町黒川36

同 中島英二

同所

同 香川一憲

同所

⑱出 願 人 三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2の8

代 表 者 清水喜三郎

代 理 人 弁理士 田村武敏

## 発明の詳細な説明

本発明は恒久的にポリプロピレン繊維の酸化劣化を防止する方法に関するものである。

一般にポリプロピレン繊維は優秀な機械的性質を有している反面、熱および光による酸化劣化が著しいためにその有用性を充分発揮できないのが現状である。従つてこれらの劣化現象を防止する手段として熱酸化安定剤、光安定剤などを混合して溶融紡糸することが行われているがいまだ満足すべき結果が得られていない。

即ちこれらの方法によれば混合した酸化安定剤、光安定剤は前処理、あるいは紡糸工程においてかなりの高温にさらされるため熱分解あるいは逃散により添加量の一部あるいは多くを失い、また紡績、染色などの加工工程、さらには使用時においてもこれらの安定剤が単にファンデルワールス力だけで繊維中に存在し、しかも疎水性繊維であるポリプロピレン繊維に対する相溶性を高めるために疎水性の物質が用いられているから外部からの熱、界面活性剤の存在、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、ミネラルターベン等の有機溶

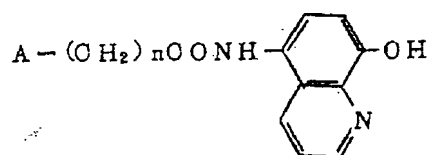
剤により繊維の系外に除去される。従つて加工工程におけるトラブルの原因となり、また洗たく、ドライクリーニングにより安定剤が失われるから製品の寿命は著しく短縮される。

5 以上のように従来の方法では添加した大部分の安定剤が損失されるために、たとえ安定剤が優れた劣化防止効果を有していても、その性能は充分に発揮できないという重大な欠陥がある。

本発明者等はこれらの諸点に注目して鋭意研究を重ねた結果、従来ポリプロピレン繊維を安定化するために用いられている抗酸化剤、パーオキサイド分解剤に結合基を介して、金属と容易にキレート化合物を形成することが知られている8-ヒドロオキシキノリンを導入し、これらの化合物の導入した8-ヒドロオキシキノリン残基と金属との間にキレート結合を形成せしめることによつて上記安定剤が恒久的にポリプロピレン繊維中に固着されることを見出して本発明を完成した。

本発明で用いられる、ポリプロピレン繊維を安定化させ得る抗酸化剤、相乗作用剤に結合基を介して8-ヒドロオキシキノリンを導入した化合物とは一般式

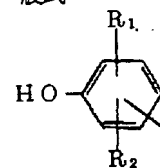
(I)



(式中nは0,1,2,3の整数)Aはフェノール系または芳香族アミン系の酸化安定剤)で表わされる化合物である。

Aをさらに具体的に説明すると、例えば抗酸化剤としては、一般式

(a)



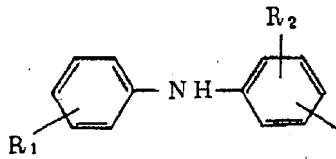
(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> はいずれか一方が水素または両方と

2

3

も  $O_1 \sim O_{18}$  のアルキル基)

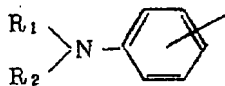
(b)

〔  $R_1, R_2$  は水素または  $O_1 \sim O_{18}$  のアルキル基 〕

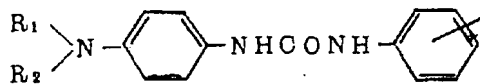
で表わされる化合物

またパーオキサイド分解剤としては

(c)

〔  $R_1, R_2$  は水素または  $O_1 \sim O_{18}$  のアルキル基 〕

(d)

〔  $R_1, R_2$  は水素または  $O_1 \sim O_{18}$  のアルキル基 〕

で示される化合物である。

なおその使用量としては金属キレート化合物がポリプロピレン繊維中に重量で0.05%~1.0%含まれるようにするのが好ましい。

本発明でいう金属とはウエルナー錯塩を形成し得る金属で例えばアルミ、ニッケル、亜鉛、スズ、クロムが用いられる。

次に本発明によるポリプロピレン繊維の安定化処理方法についてその特徴を具体的に述べる。

本発明の処理方法としては次の3つの方法が可能である。

- 1 前述の金属を有機化合物、または錯化合物の形で予めポリプロピレンに混合して紡糸し繊維とし、これを上記一般式(I)で表わされる化合物の水分散浴で処理して繊維中でキレート結合を形成せしめる。
  - 2 上記一般式(I)で表わされ化合物をポリプロピレンに混合して紡糸した繊維を前述の金属の無機化合物、有機化合物で処理して繊維中でキレート結合を形成せしめる。
  - 3 上記一般式(I)で表わされる化合物を予め前述の金属とキレート結合を形成せしめ、これをポリプロピレンに混合して紡糸し、繊維とする。
- これらの方法のうち、1が処理効果の点で最も好ましく、これについてさらに詳細にその条件を

4

述べる。

前述の金属を有機化合物または錯化合物の形で重量で0.05~5%を含むポリプロピレン繊維を上記一般式(I)で示した化合物の一種または二種以上を適当なノニオン、アニオンまたはカチオン系の分散剤を用いて水分散液とした処理浴で処理する。

処理濃度は要求される安定化効果、化合物の種類によつて異なるが0.05%owf以上、好ましくは0.1%~2.0%owfが適当である。

処理温度は30℃より10~60分で80~100℃に昇温し、この温度に30~300分保つ。

pHは1.5~8.0、浴比は20:1~200:1が適当である。この処理は紡糸工程後、未延伸糸のままで、あるいは延伸糸とした後、さらには染色時に染浴中にこれらの安定剤を添加して染色と同時に処理する事も可能であり、染色後に処理することもできる。

また従来一般にポリプロピレン繊維の安定化に用いられている抗酸化剤、パーオキサイド分解剤との併用、あるいはこれらを紡糸時に添加した繊維について行つてもなんら支障はない。

以上のような処理によれば一般式(I)にかかげた化合物はポリプロピレン繊維中を充分拡散し得る程度に疎水性であるから繊維中を移動し得るがたん繊維中の金属と配位結合を形成してキレート化合物となればもはや繊維中に恒久的に固着されて、熱、溶剤、あるいは界面活性剤の存在等により繊維の系外に逃散、滲出して除去されることはない。

これはキレート形成により分子量が増大すること、および金属の繊維中における凝集が大きいことにより、キレート化合物の繊維中における拡散は著るしく、遅くなり、溶剤に対する抵抗性も大きくなるためである。

これが本発明の最も特徴とするところである。しかもキレート結合の形成により安定化効果はいささかも損失されることはなく、またこのような処理では一般式(I)に示した化合物は紡糸時に受ける程度の高温にさらされることはないから、たとえば、熱安定性が低くても充分使用に耐え、その性能はあますところなく発揮されるのである。

また上記一般式の化合物またはそのキレート物の熱安定性が紡糸時に受ける程度の熱に充分耐

え得るものであれば、前述した2の方法、即ち紡糸時に混合して繊維とした後、金属で処理してキレート結合を形成させる方法および3の方法即ち予め金属とキレート化合物を作り、紡糸時にこれを混合する方法も可能である。

以上述べたように、本発明によるとポリプロピレン繊維を比較的簡単な方法によりポリプロピレン固有の優秀な性質を阻害することなく長期的な酸化安定性を著しく向上せしめることができるので、斯業の工業的発展に大きく寄与するものである。

以下具体的な実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

3,5-ジ-第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオン酸40gに塩化チオニル60gを15加えて30~40℃に加温すればガスを発して反応する。

ガスの発生が終れば減圧蒸留して未反応の塩化チオニルを除く。

得られた3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンクロライド7gをベンゼン40gにとかし、これを5-アミノ-8-ヒドロオキシキノリン・2塩酸塩6gを水100ccにとかした液に加えた後、激しく攪拌しながら20%の炭酸ソーダ水溶液を加えて中和し、反応物をクロロホルムで抽出した後クロロホルムを留去して5-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)-8-ヒドロオキ

キノリンを得た。

固有粘度1.4のアイソタクチックポリプロピレンにアルミニウムジステアレート2%を混合し、270℃で0.8mmφ、60Hの口金から熔融紡糸して未延至糸を得た。

さらにこの一部を120℃で4.5倍に延伸して延伸糸を得た。

また上記と同様にして亜鉛ジステアレート2%を含む未延伸糸および延伸糸、NS(ニッケル22'-スルホンビス-4-第3級オクチルフェノレート、自社製)2%を含む未延伸糸および延伸糸を得た。

次にこれらの未延伸糸および延伸糸を集束して次の条件で処理した。

5-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)-8-ヒドロオキシキノリン5%owfをラベリン(第一工業製薬)15%owfと乳ばち中でよく混合して水に分散し、これにノニール160(三洋化成)5%

owf、酢酸0.5g/lを加えた処理浴を作つた。

浴比50:1、30℃より約30分で沸点に達するように徐々に昇温して沸点到約60分保ち、水洗乾燥した。スコアロール#400(花王石

ケン)0.5g/l、炭酸ソーダ0.1g/lの浴で浴比50:1で70℃で20分ソーピングした。

よく水洗した後乾燥した。かくして得られた繊維の酸化安定性を評価したところ第1表の結果を得た。

第 1 表

繊維中の金属化合物 (混合量)	未延伸・延伸 の区別	オープン寿命 注1)		
		未処理糸	処理糸	処理糸をドライクリーニング 注2)
アルミニウムジステアレート(2%)	未延伸糸	3時間	225時間	205時間
	延伸糸	3	70	66
亜鉛ジステアレート(2%)	未延伸糸	3	165	148
	延伸糸	3	63	59
NS(2%)	未延伸糸	20	215	205
	延伸糸	24	72	67

注1) 140℃の熱風循環乾燥機中で完全に劣化するまでの時間

注2) 浴比20:1のパークレン中で32℃で20分処理

第1表の結果より明らかなように処理を行えば大きな安定化効果が得られ、しかも従来の安定剤のようにドライクリーニングあるいは洗たくにより脱落することではなく、繊維中に固着されていることがわかる。

※ なお念のために上記と同じ条件で紡糸、延伸した金属塩を加えないポリプロピレン繊維について同様の処理を行い、その酸化安定性を評価した結果を第2表に示す。

第 2 表

	未延伸・延伸の区別	オープン寿命		
		未処理糸	処理糸	処理糸をドライクリーニング
金属塩を含まないポリプロピレン繊維	未延伸糸	3時間	48時間	15時間
	延伸糸	6	24	7

第2表より明らかなように金属塩を含まないポリプロピレンでは同じ処理を行つても得られる安定化効果も少く、ドライクリーニングにより大きく減少する。

これは金属がないためにキレート結合できないためであり、これは本発明の金属とのキレート結合により、抗酸化剤、パーオキサイド分解剤を繊維に固着せしめる方法の優秀さを証明している。

実施例 2

\* 4-N-ジメチルアミノフェニルプロピオン酸15を実施例1と同様に酸塩化物となし、さらに実施例1と同様に5-アミノ-8-ヒドロキシキノリンと反応させて、5-(4-N-ジメチルアミノフェニルプロピオンアミド)-8-ヒドロキシキノリンを得た。

20 これを実施例1で得た繊維に実施例1と同様に処理して酸化安定性を評価して得られた結果を第

\* 3表に示す。

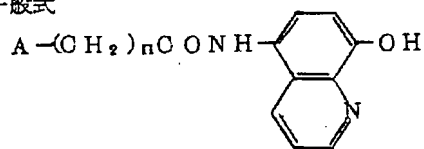
第 3 表

繊維中の金属化合物 (混合量)	未延伸、延伸 の区別	オープン寿命		
		未処理糸	処理糸	処理糸をドライクリーニング
アルミニウムジステアレート(2%)	未延伸糸	3	172時間	165
	延伸糸	3	52	49
亜鉛ジステアレート(2%)	未延伸糸	3	136	129
	延伸糸	3	44	44
NS(2%)	未延伸糸	20	167	160
	延伸糸	24	60	55
なし	未延伸糸	3	35	5
	延伸糸	6	20	6

本表より明らかなごとく、本発明方法によれば優れた安定化効果が得られることが判る。

#### 特許請求の範囲

##### 1 一般式



40 (式中nは0,1,2,3の整数、Aはフェノール系、または芳香族アミン系の酸化安定剤)で表わされる化合物と、ウエルナー錯塩を形成し得る金属との間にキレート結合を生成せしめることによるポリプロピレン繊維の安定化方法。